

**AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE ⁹⁹Mo VIA FISSÃO A PARTIR DE ALVOS DE URÂNIO DE BAIXO ENRIQUECIMENTO (LEU).
PARTE II: PURIFICAÇÃO DO ⁹⁹Mo E RECUPERAÇÃO DO URÂNIO**

Maria Cláudia França da Cunha Felinto, Christina Aparecida Leão Guedes de Oliveira Forbicini, Maria Augusta Gonçalves, Mitiko Yamaura, Afonso do Santos Tomé Lobão, Sérgio Forbicini

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, CNEN-SP
Caixa Postal 11049
05508-900, São Paulo, Brasil

RESUMO

Neste trabalho, seqüência da Parte I da Avaliação dos Processos de Obtenção de ⁹⁹Mo Via Fissão a partir de Alvos de Baixo enriquecimento (LEU), apresenta-se os principais aspectos relacionados à purificação do ⁹⁹Mo e recuperação do urânio proveniente do processo de dissolução dos alvos irradiados. Nesta etapa de dissolução, os procedimentos químicos utilizados determinam alterações nos processos subseqüentes, permitindo avaliações e comparações de resultados em função dos alvos irradiados. A recuperação do urânio, por outro lado, constitui uma importante etapa de valor econômico, pois, durante a irradiação somente cerca de 1% do ²³⁵U é queimado, restando uma quantidade apreciável para ser recuperada. Comparam-se ainda, os processos de purificação Cintichem com aqueles em desenvolvimento nas instalações da Alemanha, Japão e Argentina com o objetivo de mostrar o “state of art” das pesquisas na obtenção de ⁹⁹Mo a partir de alvos LEU. Neste aspecto, discute-se as vantagens e desvantagens de cada uma das propostas apresentadas.

Palavras-chave: Molibdênio-99, Urânio, LEU, Alvos.

I. INTRODUÇÃO

Dando seqüência à Parte 1 deste trabalho, serão apresentados, a seguir, os diferentes processos desenvolvidos tanto para a purificação do ⁹⁹Mo, após a sua separação do alvo irradiado, quanto a recuperação do urânio não fissionado para posterior reutilização na fabricação de novos alvos.

Apesar de a proposição, por parte de alguns países, de diferentes processos para a obtenção do ⁹⁹Mo, gerador do ^{99m}Tc o qual é aplicado em diagnósticos médicos, somente o Canadá e a Bélgica produzem este radioisótopo, suprindo todo o mercado mundial.

O método da fissão do ²³⁵U é o mundialmente adotado para a produção do ⁹⁹Mo, utilizando-se alvos de alto enriquecimento, HEU (93 % ²³⁵U). A resolução da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA), na qual combustíveis ou alvos só poderiam ser utilizados com baixo enriquecimento (LEU, 20 % de ²³⁵U), levou várias instituições em todo mundo a estudarem processos para a produção de ⁹⁹Mo com alvos LEU [1]. Com esta mudança, procuram-se novos tipos de alvos de irradiação e, conseqüentemente, são necessárias alterações no processo

de produção do ⁹⁹Mo Na TABELA 1 tem-se uma análise comparativa da produção de ⁹⁹Mo por alvos LEU e HEU.

II. PROCESSOS DE PURIFICAÇÃO DO ⁹⁹Mo A PARTIR DE ALVOS LEU

Com a mudança do tipo de alvos de irradiação, de HEU para LEU, os processos de purificação sofreram algumas adaptações. Citam-se, a seguir, as atuais experiências de quatro países, neste novo campo de produção do ⁹⁹Mo, via fissão, utilizando-se alvos LEU.

Experiência da Argentina [2]. O processo desenvolvido na Argentina, utiliza dissolução alcalina dos alvos LEU, de siliceto de urânio e posterior acidificação da solução de dissolução.

No processo de purificação intermediária três colunas foram necessárias: duas colunas de óxido de alumínio na forma ácida, e uma coluna de troca iônica a base de radicais aminodiacetatos (CHELEX 100) na fase intermediária A TABELA 2 mostra de uma maneira geral o comportamento dos processos realizados na Argentina.

TABELA 1 - Comparação dos dados de referência da produção de ⁹⁹Mo por alvos LEU e HEU

	HEU	LEU ^a
²³⁵ U enriquecimento, %	93	19,75
²³⁵ U, g	15	18,5
U total, g	16.1	93,7
⁹⁹ Mo resultante, Ci (mg)	532 (1,11)	545 (1,13)
Mo total, (mg) ^c	- (9,8)	- (10,0)
²³⁹ Np (mg) ^b	-(0,14)	- (3,8)
²³⁹ Pu μCi (mg) ^d	28 (0,44)	722 (11,8)
Total de emissores α produzidos, μCi ^d	62 ^e	793 ^f

^a Nos cálculos, o alvo LEU foi produzido em um Reator de combustíveis LEU.

^b Até o tempo que ele deixa o reator

^c Incluso os isótopos de Mo e ⁹⁹Mo até o tempo que ele deixa o reator

^d Assumindo que todo o ²³⁹Np (t_{1/2} = 2.35 dias) tenha sido convertido a ²³⁹Pu (t_{1/2} = 2,44x10⁴ anos)

^e Incluindo 34 μCi devido aos isótopos de U

^f Incluindo 66 μCi devido aos isótopos de U

TABELA 2. Comportamento da recuperação do ⁹⁹Mo em cada etapa do processo

COLUNAS	Processo 1	Processo 2	Processo 3
	(%)	(%)	(%)
Al ₂ O ₃ I	90	90	91
CHELEX 100	99	98	99
Al ₂ O ₃ II	97	91	96

Experiência da Alemanha O processo desenvolvido no Instituto de Karlsruhe, utiliza dissolução alcalina dos alvos LEU de siliceto de urânio[3-5].

O processo de purificação intermediária é composto de três colunas de trocadores iônicos, onde o molibdênio é retido e os produtos de fissão que acompanham o processo são separados. A modificação entre os processos de purificação do ⁹⁹Mo utilizando alvos LEU e HEU são basicamente a troca da coluna de Al₂O₃ por MnO₂, a posição das colunas CHELEX 100/Alumina e MnO₂/CHELEX 100 no processo, a total dissolução da coluna de MnO₂ e, conseqüentemente, as composições químicas das soluções de alimentação de cada coluna.

Experiência do Japão [6-7]. No JAERI, a tecnologia de produção do ⁹⁹Mo pelo método da fissão nuclear utilizando-se alvos de pastilhas UO₂ (²³⁵U 2,6%) foi consolidado em 1977 quando 740 GBq (20 Ci) de ⁹⁹Mo foi produzido a cada semana por 39 semanas durante um ano. Hoje entretanto todo o ⁹⁹Mo produzido no Japão é comprado no exterior porque o JAERI não pode suprir o país com ⁹⁹Mo sem interrupção do processo. A justificativa dos japoneses é que o Instituto não tem quantidade suficientes de reatores nucleares para suprir as necessidades de produção do ⁹⁹Mo e desenvolver pesquisa na área nuclear conjuntamente,

sendo necessário a suplementação semanal de ⁹⁹Mo para que se possa ter uso diário dos geradores de ^{99m}Tc na medicina nuclear.

O processo de pós irradiação foi composto da dissolução do alvo utilizando-se solução de ácido nítrico 10 M e a extração do ⁹⁹Mo via extração por solventes utilizando-se o sistema D2EHPA/CCl₄. A reversão do ⁹⁹Mo foi feita com uma solução de ácido nítrico contendo H₂O₂. Uma etapa de cromatografia em coluna de alumina foi posteriormente utilizada para purificação final do ⁹⁹Mo.

Experiência dos Estados Unidos [8-11]. O Argonne National Laboratory nos Estados Unidos, tem juntamente com BATAN testado o método CINTICHEM para purificação do ⁹⁹Mo obtido via fissão utilizando alvos LEU. Este método foi utilizado por muito tempo para recuperação de ⁹⁹Mo via fissão com alvos HEU. No processo original alvos de UO₂ são dissolvidos com solução de H₂SO₄ e HNO₃. Após a dissolução, a solução resultante é condicionada para precipitação seletiva do Mo com alfa benzoiloxima. O precipitado obtido é lavado e redissolvido. A solução de dissolução é então submetida a uma etapa posterior de purificação (Figura 1).

O objetivo do estudo desenvolvido nos Estados Unidos é a conexão do processo LEU com o HEU sem muitas modificações no processo CINTICHEM atual. O novo processo encontra-se resumido na Figura 2.

A eficiência da recuperação do ⁹⁹Mo é definida

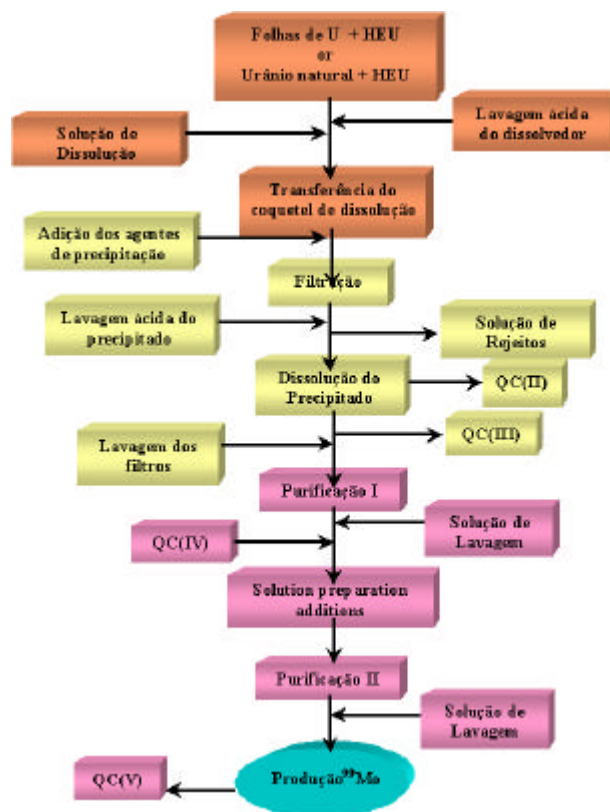


Figura 1. Diagrama de bloco do processo de Separação do ⁹⁹Mo utilizando o processo CINTICHEM.

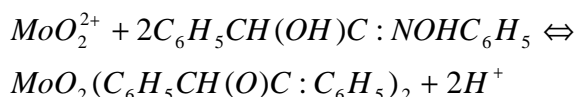
como a razão do ^{99}Mo recuperado no produto final em função daquele produzido pela fissão. O processo CINTICHEM envolve uma série de etapas para separar o ^{99}Mo do Urânio, transurânicos e outros produtos de fissão. Mediu-se a recuperação do ^{99}Mo por duas técnicas:

- Adicionando-se uma quantidade de Mo natural conhecida à solução de dissolução, fazendo-se a precipitação, e medindo-se a quantidade de Mo no precipitado usando a técnica de ativação por nêutrons.
- Ativando-se o Mo com um irradiador de nêutrons, adicionando-se o ^{99}Mo traçador, realizando-se a precipitação, e medindo o ^{99}Mo na solução filtrante.



Figura 2. Diagrama esquemático dos procedimentos para os experimentos usando alvos LEU.

A conclusão final desse estudo foi que a precipitação do Mo(VI) pela alfa benzoiloxima foi muito eficiente, e que o resultado do processo usando alvos LEU foi o mesmo que aquele utilizando-se alvos HEU. A equação química abaixo mostra o comportamento equimolar do Mo no processo de precipitação.



III. A RECUPERAÇÃO DO URÂNIO

A troca de alvos HEU para LEU, praticamente não interfere no processo de recuperação do urânio, isto porque, normalmente, a dissolução é feita com uma substância alcalina. Neste meio, o urânio, bem como alguns produtos de fissão permanecem insolúveis. Este resíduo insolúvel no dissolvente, na forma de dióxido de urânio e de diuranato alcalino com produtos de fissão insolúveis, principalmente o zircônio, nióbio, rutênio e lantanídeos, representa aproximadamente 99% do urânio inicialmente irradiado [3,12]. Por razões econômicas e de segurança nuclear, este material não fissionado deve ser recuperado

Na Figura 3 tem-se o esquema desenvolvido por Sameh & Ache [12] para o tratamento do urânio proveniente de alvos UAl_x com HEU. O resíduo é dissolvido com uma mistura de carbonato e bicarbonato de sódio, obtendo-se o urânio na forma de tricarbonato de uranilo. Nesta dissolução, mais de 99% dos produtos de fissão, Pu e Am permanecem insolúveis. A solução de urânio passa, então, por um trocador aniônico (Bio Rex 5), onde o urânio é retido e eluído com solução de carbonato de sódio, proporcionando mais uma redução dos produtos de fissão ainda presentes. Após o ajuste da relação U/carbonato pela adição de uma solução de urânio, a solução é novamente passada por uma coluna contendo a resina Bio Rex 5. Na eluição com HNO_3 , obtém-se o urânio como nitrato de uranilo. Por cromatografia de extração em coluna contendo o solvente TBP (fosfato de tri-n-butila) em matriz macroporosa (Levextrel), o urânio é retido e eluído novamente com HNO_3 , sendo que os contaminantes permanecem retidos na coluna. O urânio encontra-se, assim, em condições de ser novamente reutilizado na fabricação de alvos.

Em um trabalho mais recente desenvolvido para a recuperação do urânio proveniente de alvos LEU de siliceto de urânio irradiados, Sameh & Bertram-Berg [3] propõem um outro esquema (Figura 4). Devido à porcentagem maior do ^{238}U nos alvos LEU, a contaminação pelos elementos transurânicos gerados, como o ^{239}Pu (elemento altamente tóxico e de meia-vida longa) deve ser levada em conta.

Neste trabalho, algumas modificações foram introduzidas. A dissolução do resíduo com uma mistura de carbonato e bicarbonato de sódio propicia, também, a separação do Np e do Pu, que como a maior parte dos produtos de fissão, permanecem insolúveis. Fizeram um estudo de separação dos produtos de fissão contaminantes em diferentes materiais cromatográficos. A solução resultante passa, como no processo anterior, por uma coluna contendo a resina Bio Rex 5 para retenção do tricarbonato de uranilo, sendo o urânio eluído com HNO_3 . Em seguida, a solução é alimentada em uma coluna contendo Lewatit 1023 impregnada com TBP 30% - querosene para uma purificação adicional. Outras resinas foram estudadas, igualmente impregnadas com o TBP: Bio Bead SM-2, SM-4 e SM-7.

À solução final de nitrato de uranilo deve-se adicionar urânio enriquecido para ajustar a composição isotópica de 20% em ^{235}U .

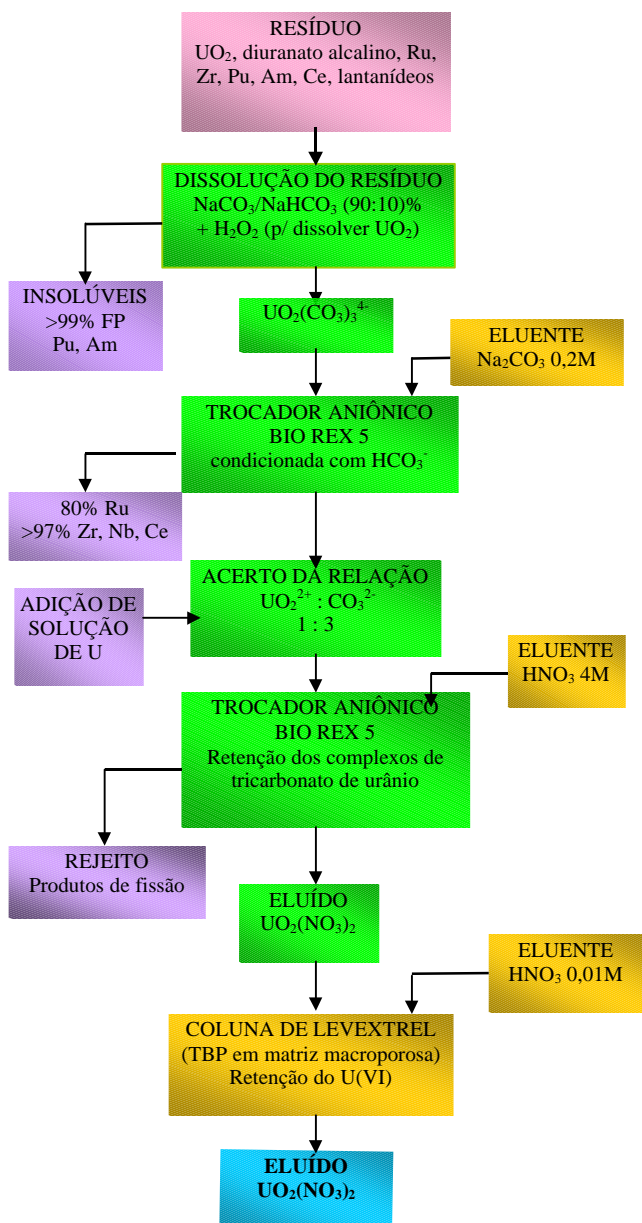


Figura 3. Processo de recuperação do urânio de alvos de UAI_x com HEU [12].

A Figura 5 mostra um esquema simplificado do processo completo de recuperação do urânio sugerido pelo Instituto Nacional de Pesquisa Nuclear (ININ), México [13], sendo que um em presença de produtos de fissão e outra na ausência. O processo aqui apresentado está baseado na formação do complexo solúvel e aniônico de triperoxidato de urânio, o qual se forma rapidamente devido à presença do agente oxidante peróxido de hidrogênio, de acordo com os resultados obtidos na pesquisa conduzida pelo ININ.

Os melhores resultados de recuperação do urânio de soluções alcalinas foram obtidos pela extração com solventes orgânicos e usando uma mistura de carbonato/bicarbonato de sódio. O urânio contido na

solução foi inicialmente levado ao estado hexavalente e na forma $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, após a adição de HNO_3 , foi extraído pelo TBP diluído com hexano. Este composto orgânico foi então tratado com uma mistura de $Na_2CO_3 / NaHCO_3$, na qual o urânio é altamente solúvel. Em seguida o urânio foi separado e eluído da resina Bio Rex-5 com HNO_3 , obtendo-se o produto final de alta pureza na forma de $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Observou-se a superioridade da resina Bio Rex-5 frente aos outros trocadores devido à possibilidade de utilização de pequenas quantidades de HNO_3 durante a eluição, proporcionando uma separação muito favorável de urânio.

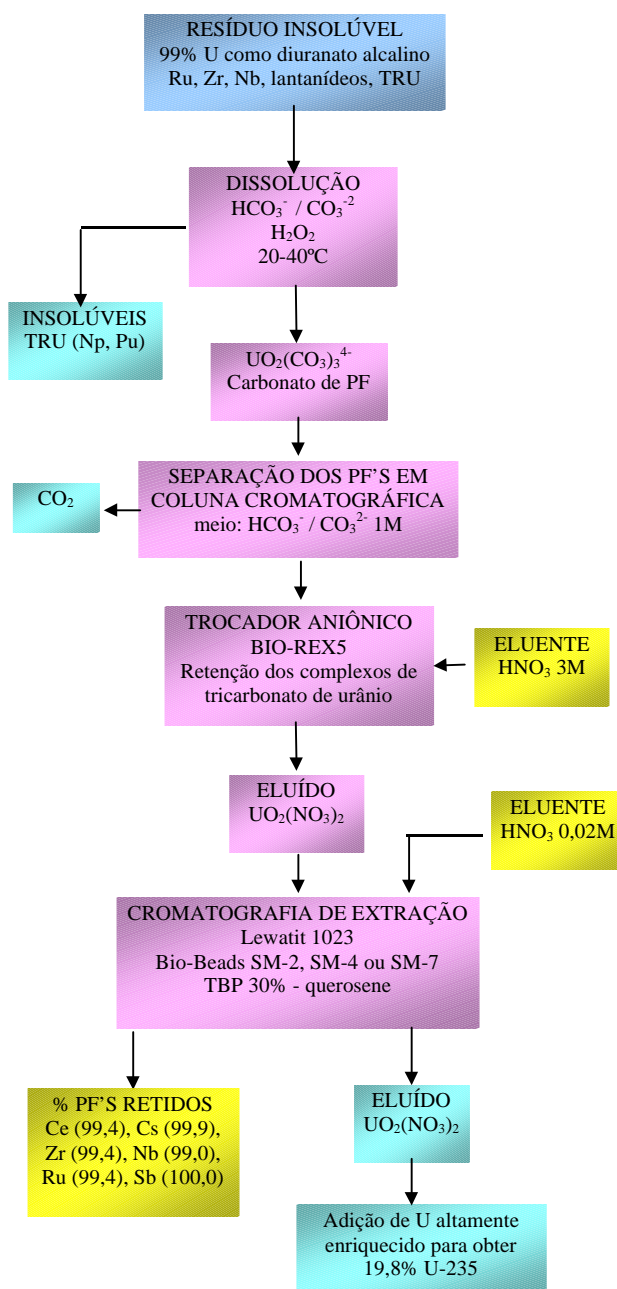


Figura 4. Processo de recuperação do urânio de alvos de U_3Si_2 com LEU [3].

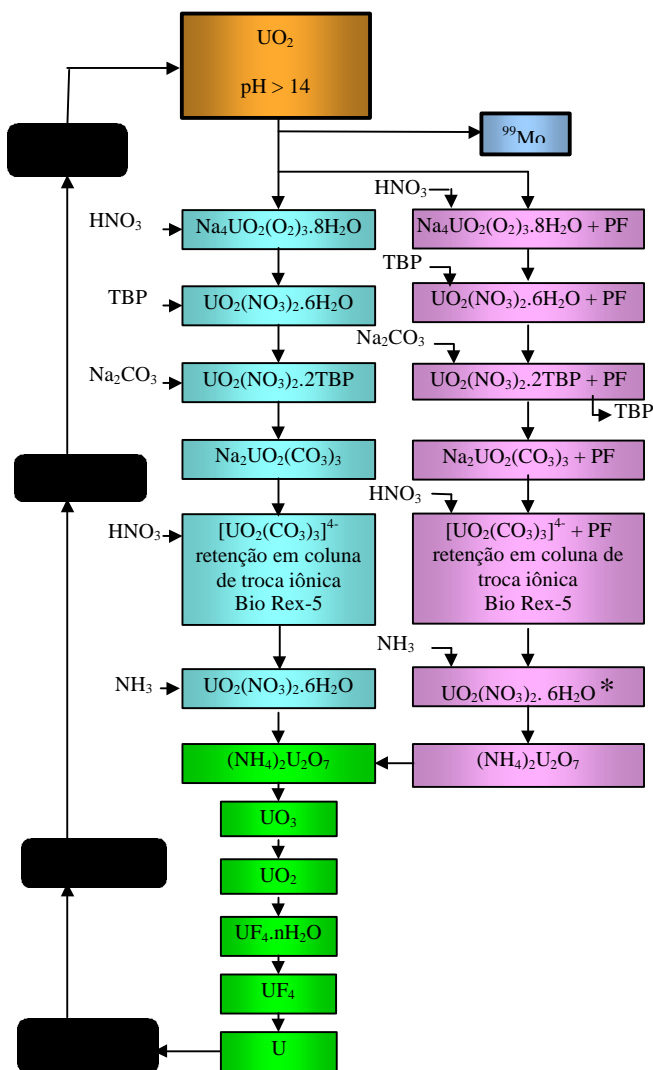


Figura 5. Esquema simplificado da recuperação do urânio residual (com e sem produtos de fissão) na produção do ^{99}Mo [13].

*: Livre de emissores β e γ .
PF: Produtos de Fissão.

A Figura 6 descreve com maiores detalhes os principais estágios na preparação do $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como produto final do processo da recuperação do urânio não fissionado.

IV. CONCLUSÃO

Os processos intermediários de purificação do ^{99}Mo estão diretamente relacionados ao modo de dissolução dos alvos. De acordo com a literatura notam-se duas tendências quanto ao tipo de dissolução dos alvos: uma em meio alcalino e a outra em meio ácido. A dissolução alcalina segue a linha de Sameh et alli [3,4,5,12], utilizando em todo o processo de purificação, colunas de troca iônica. Os pesquisadores que trabalham com dissolução em meio

ácido, optaram pela precipitação do ^{99}Mo com alfa benzoiloxima ou extração com solventes, seguido de purificação final do ^{99}Mo em colunas de trocadores iônicos inorgânicos. Estas duas linhas estão, ainda, sendo estudadas para melhores ajustes ao processo que utiliza alvos LEU, visto que este tipo de alvo aumenta consideravelmente a quantidade de produtos de fissão e actínídeos gerados durante a irradiação.

Como pode ser visto nos processos apresentados, a recuperação do urânio não fissionado praticamente independe se o alvo é LEU ou HEU. Nos dois primeiros tratamentos propostos, um para alvos HEU [3] e outro para LEU [12], verifica-se que as modificações feitas foram somente nos trocadores iônicos utilizados e na resina suporte do agente extrator (TBP) na purificação final do urânio. Isto porque, o aumento na quantidade de produtos de fissão e de actínídeos devido à maior proporção de ^{238}U no composto, levou à necessidade de uma melhor separação destes elementos. No terceiro processo [13] os pesquisadores, que estudaram o processo inicialmente sem produtos de fissão e depois com os produtos de fissão, introduziram uma etapa de extração com solventes antes da coluna de troca iônica o que segundo eles favoreceu o processo. Este processo demonstra praticamente uma inversão das etapas do processo desenvolvido por Sameh & Ache [12].

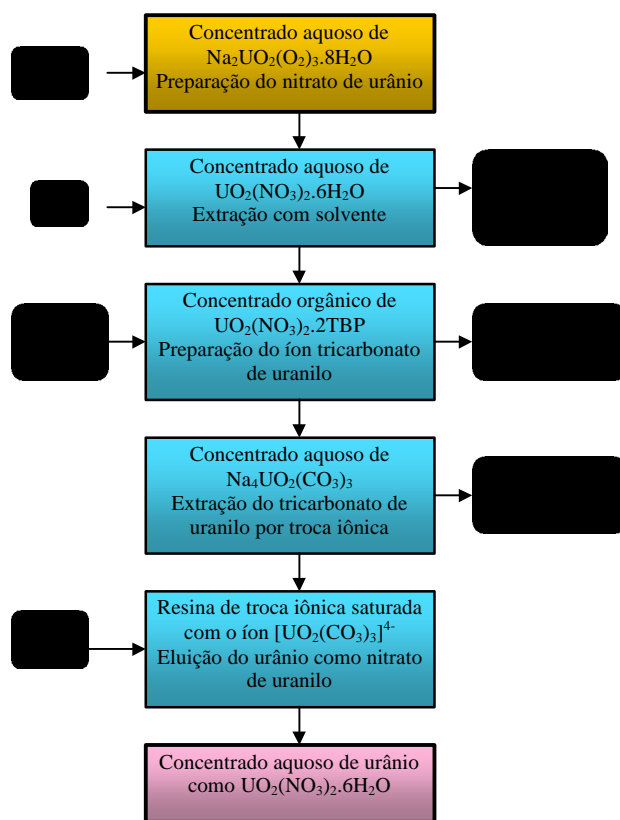


Figura 6. Diagrama da recuperação do urânio pelo processo alcalino de uma matriz de UO_2 que simula o processo atual sem produtos de fissão [13].

REFERÊNCIAS

- [1] Hutter, J. C., Srinivasan, B. and Vandergrift, G. F. **Production of Mo-99 Using Low-Enriched Uranium Silicide.** ANL/CMT/CP-84245, 1994.
- [2] Cols, H. J., Cristiani, P. R. and Marques, R. O. **Preliminary Investigations on the use of Uranium Silicide Targets for Fission Mo-99 Production.** ANL-RERTR/TM-20, 1994.
- [3] Sameh, A. A. and Bertram-Berg, A. **HEU and LEU MTR Fuel Elements as target Materials for Production of Fission Molybdenum.** ANL-RERTR/TM-19, p. 313-333, 1993.
- [4] Sameh, A. A. **Produktion von Spaltmolybdän für die Nuklearmedizin aus bestrahltem Uran niedriger Anreicherung.** KfK-Nachr.Jahrg, vol. 25, p. 83-89, 1993.
- [5] Sameh, A. A. and Ache, H. J. **Production Techniques of Fission ⁹⁹Mo Fission Molybdenum for Medical Use.** IAEA-TECDOC-515, p. 149-154, 1989.
- [6] Kudo, H., Yamabayashi, N., Iguchi, A. and Shikata, E. **Research and Development of ⁹⁹Mo Production Technology in Japan.** IAEA-TECDOC-515, 1989.
- [7] Shikata, E. and Iguchi, A. **Production of ⁹⁹Mo and its Application in Nuclear Medicine.** Journal of Radioanal. Nucl. Chem., vol. 102, p. 533-550, 1986.
- [8] Buchholz, A. and Vandergrift, G. F. **Processing of LEU Targets for ⁹⁹Mo Production Dissolution of U₃Si₂ Targets by Alkaline Hydrogen Peroxide.** ANL-CMT/CP-87721, 1994.
- [9] Aliludin, Z., Mutalib, A., Sukmana, Kadarisman, A., Gunawan, A. H., Vandergrift, G. F., Srinivasan, B. and Snelgrove, J. L. **Processing of LEU Targets for ⁹⁹Mo Production--Demonstration of a Modified CINTICHEM Process.** ANL-CMT/CP-87758, 1994.
- [10] Wu, D., Landsberger, S. and Vandergrift, G. F. **Progress in Chemical Treatment of LEU Targets by the Modified CINTICHEM Process.** ANL-CMT/CP-87759, 1994.
- [11] Vandergrift, G. F., Kwork, J. D., Marshall, S. L., Vissers, D. R. and Matos, J. E. **Continuing Investigation for Technology Assessment of Mo-99 Production from LEU Targets.** IAEA-TECDOC-515, p. 115-128, 1989.
- [12] Sameh, A. A.; Ache, H. J. **Production techniques of fission molybdenum-99.** Radiochimica Acta, vol. 41, p. 65-72, 1987.
- [13] Rodríguez, S. A.; Acosta, C. A. L.; López, M. B. E.; Fucugauchi, L. A. **Recovery treatment of nonfissioned uranium in the production of ⁹⁹Mo.** Journal of

Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, vol. 178 (2), p. 417-427, 1994.

ABSTRACT

In the sequence of Part 1: "Evaluation of production processes of ⁹⁹Mo by fission from low enrichment uranium (LEU) targets", the main processes related to the purification of ⁹⁹Mo and the recovery of nonfissioned uranium are discussed. At the dissolution, the chemical procedures involved induce to some modifications in the subsequent steps, allowing evaluations and comparisons of the results in function of the irradiated targets. The Cintichem process and those developed in Germany, Japan and Argentina for the purification of ⁹⁹Mo were compared. The recovery of uranium represents an important role in the whole process due to its economical value, because during the irradiation only 1% of ²³⁵U is burned up. The main objective of this work was to show the state of art of the researches in the production of ⁹⁹Mo from LEU targets. In this way, the advantages and disadvantages of each process presented is discussed.

